

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-195617

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B32B 7/02

(21)Application number : 05-338597

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD
MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : TSURUMARU MICHIKO
MASUDA KAZUHISA
TAKAHASHI KOJI
HIRAOKA TAKAYUKI
NIIMI KOJI

(54) DRAWING SQUEEZE CAN AND RESIN COATED METAL PANEL THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metal panel excellent in drawing squeeze moldability, the adhesion with a metal panel and impact resistance by providing a resin compsn. film consisting of a specific saturated polyester resin and an ionomer resin on the single surface or both surfaces of a metal panel.

CONSTITUTION: A resin coated metal panel for a drawing squeeze can consists of a metal panel and the resin compsn. film provided on the single surface or both surfaces of the metal panel. The resin compsn. film consists of 75-99 pts.wt. of a saturated polyester resin (A) being a compd. derived from dicarboxylic acid consisting of 50-95mol% of terephthalic acid and 50-5mol% of isophthalic acid and a dihydroxy compd. based on ethylene glycol and 1-25 pts.wt. of an ionomer resin (B). As a result, the resin coated metal panel excellent in drawing squeeze moldability, the adhesion with the metal panel and impact resistance is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-195617

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
7/02	1 0 5	9268-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平5-338597	(71) 出願人	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月28日	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(72) 発明者	鶴 丸 迪 子 東京都港区高輪2-15-34
		(72) 発明者	増 田 和 久 神奈川県横浜市鶴見区元宮1-15-8
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールを生じないような樹脂で被覆された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶を提供する。

【構成】 本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、この樹脂組成物被膜は、

〔A〕特定の飽和ポリエステル樹脂7.5～9.9重量部と、〔B〕アイオノマー樹脂1～2.5重量部とからなることを特徴としている。本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板を絞りしごき成形することにより形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属板と、

該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、

該樹脂組成物被膜は、[A] ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、

ジカルボン酸成分を100モル%とすると、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸50～5モル%とからなり、

ジヒドロキシ成分が、エチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂；75～99重量部と、[B] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項2】前記樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27 J/g以下であり、かつ融解熱量が30 J/g以下であることを特徴とする請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項3】金属板上に設けられた樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることを特徴とする請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項4】金属板が、鋼板あるいはアルミニウム板であることを特徴とする請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板を、絞りしごき成形してなる絞りしごき缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂組成物が被覆されてなる絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ブリキ板などの鋼板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工または絞り加工して得られる絞りしごき缶（以下D I缶という）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、広く用いられている。

【0003】このようなD I缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこれを形成する樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭51-130647号公報には、飽和ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテレフレート層で被覆された鋼板が提案されており、特開平1-192545号公報、特開平2-57339号公報、

特開平3-10835号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用鋼板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工に追従しうる優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。また保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに、飲料の味に影響を及ぼさないすなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用鋼板に被覆される樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工時に樹脂被膜中にピンホールを生じることがあった。

【0006】また製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜は、

[A] ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分を100モル%とすると、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸50～5モル%とからなり、ジヒドロキシ成分が、エチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂；75～99重量部と、[B] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴としている。

【0009】前記樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27 J/g以下であり、かつ融解熱量が30 J/g以下であることが好ましい。金属板上に設けられた上記のような樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。

【0010】本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

【0011】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板、およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶について説明する。

【0012】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、この金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなる。本発明では、金属板として、一般的に缶用途に用いられている従来公知の金属が広く用いられ、具体的に、表面が公知の方法でSn（錫）メッキされた鋼板（ブリキ）、錫無し鋼板（ティンフリースチール、電解クロム酸処理鋼板）あるいはアルミニウム板等が用いられる。

【0013】この金属板は、厚さが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片面または両面上には、[A] 飽和ポリエステル樹脂と、[B] アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物が被覆されている。

【0014】本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物（グリコール）とから誘導される構成単位から形成されている。本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステル樹脂を形成しているジカルボン酸成分は、ジカルボン酸成分を100モル%としたときに、テレフタル酸：50～95モル%と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸：50～5モル%とからなっている。このイソフタル酸および／またはオルソフタル酸成分は、好ましくは20～5モル%、より好ましくは15～5モル%であり、特にイソフタル酸であることが好ましい。

【0015】またこの[A] 飽和ポリエステル樹脂を形成しているジヒドロキシ成分は、エチレングリコールを主成分とする化合物である。少量共重合することのできるエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

【0016】また本発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂は、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0017】このような飽和ポリエステルは、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、*o*-クロロフェノールに溶解することによって確認される。本発明で用いられる飽和ポリエステルは、*o*-クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.5～1.4dl/g、好ましくは0.5～1.0dl/g、さらに好ましくは0.6～0.9dl/gであることが望ましい。

【0018】このような極限粘度 $[\eta]$ を有する飽和ポリエステルは、溶融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて

好ましい。

【0019】本発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度（ T_g ）が、通常50～120℃、好ましくは60～100℃であり、低温結晶化温度（ T_c ）が、通常110～220、好ましくは120～215であり、結晶融解温度（ T_m ）が、通常210～265℃、好ましくは220～260℃であることが望ましい。

【0020】本発明で用いられる[B] アイオノマー樹脂としては、従来公知のアイオノマー樹脂が広く用いられるが、このアイオノマー樹脂は、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩である。

【0021】この α 、 β -不飽和カルボン酸としては、炭素数3～8の不飽和カルボン酸、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステルなどが挙げられる。

【0022】このようなエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属陽イオンとしては、具体的に、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Zn^{++} 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Mn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} などの1～2価の金属陽イオンが挙げられる。また金属陽イオンで中和されてない残余のカルボキシル基の一部は、低級アルコールでエステル化されていてもよい。

【0023】本発明で用いられる[B] アイオノマー樹脂は、上述のようにエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体の金属塩であるが、金属塩を形成するためのエチレン・不飽和カルボン酸との共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、80～99モル%、好ましくは85～98モル%であり、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位（カルボキシル基を有する構成単位）を1～20モル%、好ましくは2～15モル%の量で含有している。

【0024】本発明で用いられる[B] アイオノマー樹脂では、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が、具体的には15～100%のカルボキシル基が中和されている。この中和度は、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%であり、このような中和度の[B] アイオノマー樹脂から形成される組成物は、溶融押出性に優れている。

【0025】このような[B] アイオノマー樹脂としては、具体的には、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウ

ム、カルシウムなどの金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0026】これらのうち、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合体（カルボキシル基を有する構成単位が2～15モル％）中のカルボキシル基の30～70％が、Na、Znなどの金属で中和されたものが好ましい。

【0027】またNa、Znなどの金属で中和されたものと、中和されていないものとをブレンドして用いることもできる。

【0028】これらアイオノマー樹脂としては、“ハイミラン”（商品名：三井デュポンポリケミカル社製）などの市販品を使用することができる。本発明において、金属板上に被覆される樹脂組成物は、成分[A]と

[B]との合計を100重量部としたときに、上記のような[A]飽和ポリエステル樹脂を75～99重量部、好ましくは80～95重量部の量で、[B]アイオノマー樹脂を1～25重量部、好ましくは20～5重量部、さらに好ましくは18～7重量部の量で含有している。

【0029】本発明で用いられる樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27J/g以下であり、かつ融解熱量が30J/g以下であることが望ましい。なお冷結晶化熱量(J/g)は、示差熱分析計(Perkin Elmer-7型)を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される結晶化による発熱量である。

【0030】融解熱量(J/g)は示差熱分析計(Perkin Elmer-7型)を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される樹脂の融解による吸熱量である。

[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とを上記のような量で含有する樹脂組成物からなる被膜は、耐衝撃性に優れるとともに金属板への密着性に優れ、押し出し成形および絞りしごきに追従しうる優れた成形性を示し、絞りしごき加工後にピンホールのない均一な被膜を形成する。

【0031】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように特定の成分を特定量で含有する樹脂組成物で形成されることによって優れた特性を発現することができる。

【0032】なお樹脂組成物を調製する際に、アイオノマー樹脂を25重量部を越える量で用いると、[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とは均一に混合されにくくなる。このためアイオノマー樹脂を25重量部を越える量で含む樹脂組成物は、ブツ、ゲル、フィッシュアイを発生するなどして金属板上に樹脂層を一定の膜厚で形成しにくく、また絞りしごき加工時にピンホールを生じることがある。さらに得られる絞りしごき缶はフレーバー吸着が大きいなどの問題もある。また一方、[B]アイオノマー樹脂を含んでいない樹脂被膜を有する金属板から得られる絞りしごき缶は、耐衝撃性、密着性に劣ることがあり、ピンホールが生じたり、プリスターが発生したりすることがある。

【0033】さらに本発明で用いられる[A]飽和ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分がテレフタル酸：50～95モル％と、イソフタル酸および／またはオルソフタル酸：50～5モル％とからなる共重合ポリエステルであるが、この共重合ポリエステルに代えてホモポリエチレンテレフタレートと、[B]アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物からなる樹脂被膜は、金属板との密着性に劣り、絞りしごき加工時にフィルムが破れることがある。またさらに[A]成分がテレフタル酸成分とイソフタル酸成分とを含む共重合ポリエステルであっても、イソフタル酸成分の含有量が5モル％未満であると、絞り抜き加工時の密着性に劣ることがあり、フレーバー吸着特性にも劣ることがある。一方、イソフタル酸成分の含有量が50モル％を超える場合には、絞りしごき加工時にポンチ抜けが悪く、缶を連続的に製造することが困難になるとともに、また得られる缶は耐衝撃強度に劣ることがある。

【0034】またさらにたとえばジカルボン酸成分の75～100モル％がテレフタル酸であるポリエチレンテレフタレート；20～70重量部と、アイオノマー；10～30重量部と、ジカルボン酸成分の60～100モル％がテレフタル酸であるポリブチレンテレフタレート；60重量部以下の量とからなる組成物を被覆した金属板を絞りしごき加工すると、ピンホールを生じ易く、実用的な缶を得ることが難しいだけでなく、得られる缶はフレーバー吸着が大きく清涼飲料用として好適な絞りしごき缶を得ることが困難である。

【0035】さらにポリエチレンテレフタレートと、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸とを含む共重合ポリエステルと、アイオノマーとからなる組成物を被覆した金属板を用いると、絞りしごき加工時にピンホールを生じ易く、また膜厚および結晶性のバラツキが大きくなり、絞りしごき缶を安定的に得ることが困難である。

【0036】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のような樹脂組成物を金属板片面または両面上に公知の複合材積層方法により被覆して製造することができ、被覆方法は特に限定されない。具体的には、たとえば下記のように行われる。

【0037】(1) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダーバンバリーミキサーなどで熔融混合し、次いで先端にTダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押し出すことにより金属板上に被覆することができる。

【0038】(2) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、直接Tダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定

的に押し出すことにより金属板上に被覆することもできる。

【0039】(3) 【A】飽和ポリエステル樹脂と【B】アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物を一旦フィルムにした後、このフィルムと金属板と張り合わせてもよい。上記のような樹脂組成物を金属板に被覆するに際しては、押出機から熔融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂組成物は、急冷して樹脂組成物の結晶化を防止することが好ましい。

【0040】また上記のような樹脂組成物を金属板に被覆するに際しては、必要に応じて耐候安定剤、滑剤、熱安定剤、耐衝撃改良剤などの添加剤を樹脂組成物中に含有させてもよく、またこれらの添加剤は予め樹脂組成物と添加剤とからマスターバッチを形成してから添加してもよい。

【0041】本発明では、金属板上に設けられた樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。このように被覆された樹脂組成物層の厚さは、通常5～500 μ m、好ましくは10～100 μ m、特に好ましくは20～60 μ mであることが望ましい。

【0042】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面または両面に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、優れた耐衝撃性を有するとともに絞りしごき成形性などの成形性に優れ、成形時に被膜中にピンホールを生じることなく均一加工される。またこの樹脂組成物は、金属板との密着性にも優れ、成形時の加工追従性に優れるため、外観に優れた缶が得られる。

【0043】本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板を、絞りしごき加工することにより形成される。この際、金属板の片面のみに樹脂被膜が設けられた樹脂被覆金属板が用いられる場合には、樹脂被膜面が缶内面側になるように絞りしごき加工される。

【0044】なお上記の樹脂被覆金属板から絞りしごき缶を製造する際に、樹脂被膜が両面に設けられた樹脂被覆金属板を用いると、缶内面だけでなく缶外面も樹脂組成物で被覆された絞りしごき缶が得られるので、通常製缶後に行われる缶外面の塗装工程を省くことができ、溶媒が飛散するなどの塗装時の問題点もないとともに、製缶設備を大幅に縮小することもできる。

【0045】絞りしごき缶(DI缶)を製造する方法は、公知の各種の方法が採用できる。最も一般的な方法としては、樹脂被覆鋼板をしごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工することにより製造することができる。

【0046】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下に行うことができる。

プランク径 …100～200mm

絞り条件 …1段絞り比 1.1～2.4

2段絞り比 1.1～1.6

絞りしごき径…3段アイアニング 20～100mm ϕ

総しごき率 …20～80%

【0047】

【発明の効果】本発明に係る樹脂被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性に優れており、絞りしごき成形性に優れ、成形加工時の樹脂の追従性に優れており、樹脂被膜中にフィッシュアイが少なく外観に優れた缶を形成する。

【0048】また本発明に係る絞りしごき缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼き付け等の工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

【0049】本発明に係る絞りしごき缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の香り、フレーバー性(保香性)などの保持性にも優れている。

【0050】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0051】

【実施例1～3】表1に示す飽和ポリエステル樹脂と、アイオノマー樹脂(ハイミラン1707、Naタイプ:三井デュボンケミカル社製、商品名)とを、表1に示す量で押出機に供給し、樹脂組成物を得た。

【0052】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板(板厚み0.245mm、硬度T-4相当)の片面のSnめっき層上に、上記のような樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30 μ mの厚みで被覆した。被覆時の鋼板は、加熱したものをを用い、またTダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0053】原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dI/g]と、この飽和ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物のT_g(ガラス転移温度)、T_m(融点)、T_c(低温結晶化温度)、Q_{Tc}(冷結晶化熱量)、Q_{Tm}(融解熱量)を、表1中に示す。

【0054】昇温時にみられるT_gはピークの接線の交点の温度とし、T_cおよびT_mはピークの頂点の温度とした。

【0055】なおT_g、T_m、T_c、Q_{Tc}、Q_{Tm}は、示差熱分析計(Perkin Elmer-7型)を用いて10℃/分の昇温速度で測定した。このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面となるようにして下記のような成形条件で、絞りしごき加工を行って絞りしごき缶(DI缶)を製造した。

<成形条件>

1. 絞りしごき加工直前の樹脂温度：常温

2. プランク径：142mm

3. 絞り条件：1段絞り比 1.6

2段絞り比 1.3

4. しごきポンチ径：3段アイアニング65.8mmφ

5. 総しごき率：67%

＜缶内面（樹脂被覆面）の硫酸銅試験＞得られたD I缶について、以下のような硫酸銅試験を行った。

【0056】缶の中に硫酸20g／リットル、硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）50g／リットルを含むCuの化学メッキ液を入れて10分間放置し、液を除去、水洗した後、析出したCuを観察した。

【0057】缶内面の樹脂層に欠如（ピンホール）があれば、欠如部から鉄が溶出して、Cuが置換メッキされる。

【0058】＜樹脂組成物被膜の耐衝撃性の評価＞

(i) 衝撃後電流試験

製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下のように樹脂被覆鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。

【0059】樹脂被覆鋼板を210℃、10分のオーブンで加熱した後、常温まで冷却し、樹脂組成物を被覆していない鋼板側から30cmの高さから0.5kgの鉄球を落とした。凸状に膨らんだ側が上面となるように鋼板を底面にして、鋼板の端に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成した後、凸状に膨らんだ側に1.0%食塩水を入れ、鋼板を陽極とし、膨らみの近くに設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値（mA）を測定した。

【0060】(ii) 密着性試験

缶内面被覆樹脂のSnめっき鋼板への密着性は次のように評価した。常温の樹脂被覆鋼板を、クエン酸1.5重量%、食塩1.5重量%水溶液（UCC液）に24時間浸した後、フィルムのはがれた長さを測定し、その長さ（mm）で評価した。

【0061】0.0mmを◎とし、0.0～0.5を○とし、0.5～2.0を△とし、2.0～を×とした。

＜プリスター試験＞絞りしごき加工後、缶の内面を洗浄し、オーブンにて210℃で10分空焼き後の缶の底部に形成された膨れ（プリスター）を観察し、評価した。

【0062】○：プリスターなし

△：ごく小さなプリスターがほぼ缶全面にある。

×：缶全面に小さなものから大きなプリスターまである。

【0063】＜フレーバー試験＞缶の内面を洗浄し、オーブンにて210℃で2分あKん乾燥した。さらに缶外面に塗装、焼き付けを行った。こうして得られた缶に20ppmリモネンを含有する5%エタノール溶液を充填

し、20℃、10日間放置した。リモネンのフィルムへの吸着量を、下記のような比較例1で得られる缶（最内面にホモPETを用いたとき）を100として比較した。

【0064】

【実施例4～7】表1に示す飽和ポリエステル樹脂と、アイオノマー樹脂（ハイミラン1706、Znタイプ：三井デュボンケミカル社製、商品名：実施例5～7を除く）とを、表1に示す量で押出機に供給して樹脂組成物を得た。

【0065】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっき鋼板を有する鋼板（板厚み0.245mm、硬度T-4相当）の片面のSnめっき層上に、上記のような樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30μmの厚みで被覆した。被覆時の鋼板は加熱したものを、Tダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0066】原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dL/g]と、飽和ポリエステル樹脂と、アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物のT_g、T_m、T_c、Q_{Tc}、Q_{Tm}を、表1中に示す。

【0067】こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、実施例1と同様にして缶内面が樹脂被覆面となるようにしてそれぞれ絞りしごき加工して、絞りしごき缶（D I缶）を製造した。

【0068】得られたD I缶について、実施例1と同様にして硫酸銅試験、衝撃後電流試験、密着性試験を行った。結果を表2に示す。

【0069】

【比較例1～2】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板（板厚み0.245mm、硬度T-4相当）の片面のSnめっき層上に、押出Tダイを用いて、表1に示す飽和ポリエステル樹脂を30μmの厚みで被覆した。被覆時の鋼板は加熱したものを、Tダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0070】各飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dL/g]と、T_g、T_m、T_c、Q_{Tc}、Q_{Tm}を、表1中に示す。こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、実施例1と同様にして缶内面が樹脂被覆面となるようにしてそれぞれ絞りしごき加工して、絞りしごき缶（D I缶）を製造した。

【0071】得られたD I缶について、実施例1と同様にして硫酸銅試験、衝撃後電流試験、密着性試験を行った。結果を表2に示す。

【0072】

【表1】

表1

	飽和ポリエステル樹脂		アイオノマー樹脂 の使用量 ^{*3} (重量部)	樹脂組成物のDSC結果				
	(ジカルボン酸 ^{*1} の組成)	固有粘度 [dl/g]		T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	QT _c J/g	QT _m J/g
実施例1	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	10	70	141	233	25	28
実施例2	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	5	73	125	231	26	28
実施例3	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	15	68	126	232	21	22
実施例4	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.85	17	68	148	232	24	24
実施例5	イソフタル酸 7.7モル% コポリマー	0.68	15 ^{*4}	67	147	233	24	26
実施例6	イソフタル酸 6.9モル% コポリマー	0.85	17 ^{*4}	68	142	237	22	26
実施例7	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	15 ^{*4}	63	126	232	5	22
比較例1	ホモPET ^{*2} (J125)	0.75	0	74	150	251	31	39
比較例2	イソフタル酸 10モル% コポリマー	0.90	0	73	164	232	27	28

【0073】表中、

*1) 飽和ポリエステル樹脂；ジカルボン酸成分中のイソフタル酸成分をモル%で示した。イソフタル酸以外のジカルボン酸はテレフタル酸である。

【0074】*2) ホモPET^{*}；ジカルボン酸成分がテレフタル酸のみである。

*3) アイオノマー樹脂と飽和ポリエステル樹脂との合

計で100重量部である。

【0075】*4) アイオノマー樹脂（実施例5～7）、ハイミラン1707（三井デュポンポリケミカル社製、商品名）

【0076】

【表2】

表2

	耐熱試験結果 (銅析出観察)	衝撃後電流試験 (mA/缶)	密着性試験	プリスター 試験	フレーバー 吸着	総合評価
実施例1	無	0.0~0.0	○	○	61	○
実施例2	無	0.0~0.2	○	○	58	○
実施例3	無	0.0~0.0	○	○	60	○
実施例4	無	0.0~0.0	○	○	57	○
実施例5	無	0.0~0.1	○	○	72	○
実施例6	無	0.0~0.0	○	○	78	○
実施例7	無	0.0~0.0	○	○	57	○
比較例1	有	2.0~180.0	×	×	100	×
比較例2	有	××*	×	×	42	×

* 評価に値せず

【0077】

【比較例3~6】表3に示すような樹脂組成物からなる被膜を30 μ mの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例1と同様にして試験評価した結果を表4に示す。

【0078】

【比較例7】表3に示すような飽和ポリエステル（イソフタル酸7.0モル%共重合ポリエステル、IV=0.70）を常法により溶融押し出し、縦3.5倍、横3.7倍に逐次2軸延伸し、220℃で緊張熱固定し厚さ1

6 μ mのPET-BO（2軸延伸PET）フィルムを作成した。PET-BOフィルム上に表3に示す接着層を厚さ14 μ mに押出ラミネートすることにより2層フィルムを作成した。得られた2層フィルムを、実施例と同様の鋼板上に、接着層が鋼板に接するように鋼板を加熱して接着し、水冷して樹脂被覆金属板を作成した。この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例と同様にして試験評価した結果を表4に示す。

【0079】

【表3】

	ポリエチレンテレフタレート (重量部)	共重合ポリエステル (重量部)	固有粘度** [dl/g]	アイソマー樹脂 (重量部)
比較例 3	30	Co-PET** 40	0.90	30
比較例 4	55	Co-PET** 30	0.90	15
比較例 5	45	Co-PBT** 35	0.90	20
比較例 6	ポリエチレンテレフタレート 45	Co-PET** 35	0.90	20
比較例 7	接着層: Co-PET**		0.80	15

- * 1) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=85/15
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- * 2) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=70/30
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- * 3) Co-PBT…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=80/20
グリコール成分が1,4-ブタンジオールである共重合ポリエステル
- * 4) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=80/20
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- * 5) 固有粘度 …飽和ポリエステル樹脂成分のみを造粒したときの固有粘度
- * 6) Co-PET…ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=93/7
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル

【0080】

【表4】

表 4

	硫酸同試験	電流試験	密着性	ガス-試験	フーバー吸着	総合評価
比較例3	有	1.0~2.4	×	△	205	×
比較例4	有	2.1~3.8	△	×	68	×
比較例5	有	7.9~10.4	×	×	**	×
比較例6	有	8.2~12.4	×	×	**	×
比較例7	有	××*	×	×	***	×

*: 評価に値せず

**: フレーバー吸着量が他のものと比べて大変多い。

***: 2軸延伸フィルムを接着層を介してラミネートした金属板を絞りしごき加工すると、樹脂が圧入時に追随せず、樹脂フィルムが破れて評価不可。

【0081】

【実施例8~10】表5に示すような樹脂組成物からなる被膜を30μmの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例1と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例1と同様にして試験評価した結果を表6に示

す。

【0082】

【比較例8~11】表5に示すような樹脂組成物からなる被膜を30μmの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例1と同様にして製缶した。得られた缶につい

て、実施例1と同様にして試験評価した結果を表6に示す。

【0083】

【表5】

表 5

	飽和ポリエステル樹脂		7位17-樹脂の使用量 ^{*3} (重量部)	樹脂組成物のDSC結果				
	(カルボン酸 ^{*1} の組成)	固有粘度 [dl/g]		T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	Q _{Tc} J/g	Q _{Tm} J/g
実施例8	イソフタル酸 50%モノマー	0.85	15	69	145	240	24	28
実施例9	イソフタル酸 50%モノマー	0.80	15	67	—	—	—	—
実施例10	イソフタル酸 10%モノマー	0.90	25	67	135	231	19	20
比較例8	ネオペンタジエン 7レート ^{*2}	0.85	15	72	145	247	31	33
比較例9	イソフタル酸 30%モノマー	0.85	15	70	147	243	27	30
比較例10	イソフタル酸 60%モノマー	0.80	15	66	—	—	—	—
比較例11	イソフタル酸 10%モノマー	0.85	30	67	134	230	16	19

*1、*2、*3：表1と同様の意味である。

【0084】

【表6】

表 6

	破壊試験	電流試験	密着性	ガス試験	フルーバー吸着	総合評価
実施例8	無	0.0~0.0	○	○	62	○
実施例9	無	0.0~0.3	○	○	84	○
実施例10	無	0.0~0.2	○	○	83	○
比較例8	無	1.3~4.8	×	×	117	×
比較例9	無	2.1~3.2	△	×	109	×
比較例10	有	23.8~52.6	×	×	112	×
比較例11	有	4.0~7.3	×	×	115	×

フロントページの続き

(72)発明者 高 橋 浩 二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 平 岡 孝 之
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 新 美 宏 二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-195617**(43)Date of publication of application : **01.08.1995**

(51)Int.Cl.

B32B 15/08**B32B 7/02**(21)Application number : **05-338597**(71)Applicant : **TOYO SEIKAN KAISHA LTD
MITSUI PETROCHEM IND LTD**(22)Date of filing : **28.12.1993**(72)Inventor : **TSURUMARU MICHIKO
MASUDA KAZUHISA
TAKAHASHI KOJI
HIRAOKA TAKAYUKI
NIIMI KOJI****(54) DRAWING SQUEEZE CAN AND RESIN COATED METAL PANEL THEREFOR****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a metal panel excellent in drawing squeeze moldability, the adhesion with a metal panel and impact resistance by providing a resin compsn. film consisting of a specific saturated polyester resin and an ionomer resin on the single surface or both surfaces of a metal panel.

CONSTITUTION: A resin coated metal panel for a drawing squeeze can consists of a metal panel and the resin compsn. film provided on the single surface or both surfaces of the metal panel. The resin compsn. film consists of 75-99 pts.wt. of a saturated polyester resin (A) being a compd. derived from dicarboxylic acid consisting of 50-95mol% of terephthalic acid and 50-5mol% of isophthalic acid and a dihydroxy compd. based on ethylene glycol and 1-25 pts.wt. of an ionomer resin (B). As a result, the resin coated metal panel excellent in drawing squeeze moldability, the adhesion with the metal panel and impact resistance is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3343423

[Date of registration] 23.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Resin cladding for drawing cover-printing cans characterized by providing the following. Metal plate. When it consists of a resin constituent coat prepared on this metal plate one side or both sides, this resin constituent coat is guided from the [A] dicarboxylic acid and a dihydroxy compound and a dicarboxylic-acid component is made into 100-mol %, a dicarboxylic-acid component is terephthalic-acid 50 - 95-mol %. The saturated-polyester resin which is the compound with which it consists of isophthalic-acid and/or 50-5 mol % of orthochromatic phthalic acids, and a dihydroxy component makes ethylene glycol a principal component; 75 - 99 weight section. [B] Ionomer resin; 1 - 25 weight section.

[Claim 2] The aforementioned resin constituent is resin cladding for drawing cover-printing cans according to claim 1 characterized by for the amount of cold heat of crystallization being 27J/g or less, and the amount of heat of fusions being 30 or less J/g.

[Claim 3] The resin constituent coat prepared on the metal plate is resin cladding for drawing cover-printing cans according to claim 1 characterized by being non-orientation substantially and being amorphous state.

[Claim 4] Resin cladding for drawing cover-printing cans according to claim 1 to which a metal plate is characterized by being a steel plate or an aluminum plate.

[Claim 5] The drawing cover-printing can which comes to carry out drawing cover-printing fabrication of the resin cladding for drawing cover-printing cans according to claim 1 to 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The resin coat metal plate for drawing cover-printing cans which will become resin cladding and from now on and with which it extracts and comes to cover a still more detailed specific resin constituent about a cover-printing can, and from now on, this invention will become, is extracted, and relates to a cover-printing can.

[0002]

[Background of the Invention] Conventionally, a steel plate or aluminum plates, such as a tin plate, are extracted, and ironing or the drawing cover-printing can (henceforth DI can) obtained by carrying out spinning does not have a joint, is excellent in many physical properties, and is used widely.

[0003] In order to prevent the fall of the taste by the metal elution from a metal plate, the fall of a flavor, transformation of contents, generating of a pinhole, etc. with such a DI can, a resin layer may be prepared in a can inside side. As resin cladding which can form the can and this by which the resin layer was prepared in a such can inside side, the container obtained the steel plate covered with the saturated-polyester layer and from now on is proposed by JP,51-130647,A, for example.

Moreover, the steel plate covered with the polybutylene-terephthalate layer is proposed by JP,1-180336,A, and the container obtained the steel plate covered with the specific saturation copolymerized polyester layer and from now on is proposed by JP,1-192545,A, JP,2-57339,A, and JP,3-10835,A.

[0004] By the way, while the outstanding moldability which can follow drawing ironing is required, outstanding adhesion which does not exfoliate from a steel plate is required of the resin for covering used for a drawing cover-printing steel-for-can board. Furthermore, the outstanding shock resistance which can bear a canned process and the shock at the time of conveyance is required of this resin at the time of ****. Moreover, while there is no pinhole leading to corrosion at the time of preservation, the taste of a drink is not affected, i.e., properties, such as excelling in flavor nature, are required.

[0005] However, the resin covered by the conventional steel-for-can board was not what not necessarily satisfies such a demand. For example, the pinhole might be produced in the resin coat at the time of drawing ironing.

[0006] Moreover, as for the can heated in processes, such as dryness, printing, and baking, after canning, shock resistance might fall.

[0007]

[Objects of the Invention] this invention is made in view of the above conventional technology, it is excellent also in shock resistance while it is excellent in a drawing cover-printing moldability and excellent in adhesion with a metal plate, it does not have a pinhole further, and aims at the thing with which the resin which has properties, such as excelling in flavor nature, was covered, which it extracted and was formed from the resin cladding for cover-printing cans, and such resin cladding and which extract and offers a cover-printing can.

[0008]

[Summary of the Invention] Resin cladding for drawing cover-printing cans concerning this invention, It consists of a metal plate and a resin constituent coat prepared on this metal plate one side or both sides. this resin constituent coat When it is guided from the [A] dicarboxylic acid and a dihydroxy compound and a dicarboxylic-acid component is made into 100-mol %, A dicarboxylic-acid component consists of 50-95 mol % of terephthalic acids, and isophthalic-acid and/or 50-5 mol % of orthochromatic phthalic acids. The saturated-polyester resin; 75 - 99 weight section and [B] ionomer resin whose dihydroxy component is the compound which makes ethylene glycol a principal component; it is characterized by the bird clapper from 1 - 25 weight section.

[0009] As for the aforementioned resin constituent, it is desirable that the amount of cold heat of crystallization is 27 or less J/g, and the amount of heat of fusions is 30J/g or less. As for the above resin constituent coats prepared on the metal plate, it is desirable that it is non-orientation substantially and is amorphous state.

[0010] The drawing cover-printing can concerning this invention consists of the above resin cladding.

[0011]

[Detailed Description of the Invention] It becomes below, and extracts from the resin cladding for drawing cover-printing cans concerning this invention, and this resin cladding, and a cover-printing can is explained.

[0012] The resin cladding concerning this invention consists of a metal plate and a resin constituent coat prepared on this metal plate one side or both sides. In this invention, the well-known metal generally used for the can use is conventionally used widely as a metal plate, and a steel plate (tin plate), a tin-less steel plate (the chromium plated tin-free steel, electrolysis

chromate-treatment steel plate), or an aluminum plate etc. by which Sn (tin) plating of the front face was carried out by the well-known method is used concretely.

[0013] The thickness of this metal plate is usually 0.1-2mm preferably 0.01-5mm. On this metal plate one side or both sides, the resin constituent which consists of a [A] saturated-polyester resin and a [B] ionomer resin is covered.

[0014] [A] saturated-polyester resin used by this invention is formed from the composition unit guided from a dicarboxylic acid and a dihydroxy compound (glycol). The dicarboxylic-acid component which forms [A] saturated-polyester resin used by this invention consists of terephthalic-acid:50 - 95-mol % and an isophthalic acid and/or orthochromatic phthalic-acid:50 - five-mol %, when a dicarboxylic-acid component is made into 100-mol %. This isophthalic acid and/or an orthochromatic phthalic-acid component have preferably desirable 20-5-mol % and thing [especially an isophthalic acid] more preferably. are 15-5 mol % and]

[0015] Moreover, the dihydroxy component which forms this [A] saturated-polyester resin is a compound which makes ethylene glycol a principal component. Specifically as dihydroxy compounds other than the ethylene glycol which can carry out little copolymerization, a propylene glycol, a tetramethylene glycol, a pentamethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, a tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, a polytetramethylene glycol, etc. are mentioned.

[0016] Moreover, the saturated-polyester resin used by this invention may include the composition unit guided from multifunctional compounds, such as a trimesic acid, pyromellitic acid, trimethylolethane, a trimethylol propane, trimethylolmethane, and a pentaerythritol, in small quantity, for example, the amount not more than 2 mol %.

[0017] Such a saturated polyester is a line on substance, and this is checked when this saturated polyester dissolves in o-chlorophenol. As for the limiting viscosity [η] measured at 25 degrees C in o-chlorophenol, it is usually preferably desirable [the saturated polyester used by this invention] that it is 0.6 - 0.9 dl/g still more preferably 0.5 to 1.0 dl/g 0.5 to 1.4 dl/g.

[0018] The saturated polyester which has such limiting viscosity [η] is excellent also in mechanical strengths, such as shock resistance, and desirable while it is excellent in a melting moldability and a drawing cover-printing moldability.

[0019] 50-120 degrees C (T_g) of glass transition temperatures are usually 60-100 degrees C preferably, usually, it is 120-215 preferably and 110-220, and that 210-265 degrees C (T_m) of crystal melting temperatures are usually 220-260 degrees C preferably have [the saturated-polyester resin used by this invention] desirable low-temperature crystallization temperature (T_c).

[0020] Although a well-known ionomer resin is conventionally used widely as a [B] ionomer resin used by this invention, this ionomer resin is the ionicity salt with which a part or all of a carboxyl group in the copolymer of ethylene and alpha and beta-unsaturated carboxylic acid was neutralized by the metal cation.

[0021] As this alpha and a beta-unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleic-acid monomethyl ester, maleic-acid monomethyl ester, etc. are mentioned to the unsaturated carboxylic acid of carbon numbers 3-8, and a concrete target.

[0022] As a metal cation which neutralizes the carboxyl group in the copolymer of such an ethylene and a unsaturated carboxylic acid, 1 - divalent metal cations, such as Na⁺, K⁺, Li⁺, Zn⁺, Zn⁺⁺, Mg⁺⁺, calcium⁺⁺, Co⁺⁺, nickel⁺⁺, Mn⁺⁺, Pb⁺⁺, and Cu⁺⁺, are mentioned concretely. Moreover, a part of carboxyl group of the remainder which is not neutralized by the metal cation may be esterified by the lower alcohol.

[0023] the composition unit to which the copolymer with the ethylene and the unsaturated carboxylic acid for forming a metal salt is guided from ethylene although the [B] ionomer resin used by this invention is the metal salt of the copolymer of ethylene and a unsaturated carboxylic acid as mentioned above -- 80 - 99-mol % -- it is 85 - 98-mol % preferably the composition unit (composition unit which has a carboxyl group) guided from a unsaturated carboxylic acid -- 1-20-mol % -- it contains in % of the amount of 2-15 mols preferably

[0024] In the [B] ionomer resin used by this invention, 15 - 100% of carboxyl group is specifically neutralized for a part or all of a carboxyl group in the copolymer of ethylene and a unsaturated carboxylic acid. This degree of neutralization is 30 - 70% still more preferably 20 to 80% preferably, and the constituent formed from the [B] ionomer resin of such a degree of neutralization is excellent in melting extrusion nature.

[0025] Specifically as such a [B] ionomer resin, the ionomer resin by which a part or all of a carboxyl group in the copolymer of the copolymer of ethylene and unsaturation monocarboxylic acids, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, or ethylene, and unsaturation dicarboxylic acids, such as a maleic acid and an itaconic acid, was neutralized by metal ions, such as sodium, a potassium, a lithium, zinc, magnesium, and calcium, is mentioned.

[0026] That by which 30 - 70% of the carboxyl group in the copolymer (the composition unit which has a carboxyl group is 2-15-mol %) of ethylene, an acrylic acid, or a methacrylic acid was neutralized with metals, such as Na and Zn, is [among these] desirable.

[0027] Moreover, what was neutralized with metals, such as Na and Zn, and the thing which is not neutralized can also be blended and used.

[0028] As these ionomer resins, commercial elegance, such as "high MIRAN" (tradename : the Mitsui DEYUPON poly chemical company make), can be used. the [A] saturated-polyester resins above when the resin constituent covered on a metal plate makes the sum total of a component [A] and [B] the 100 weight sections in this invention -- 75 - 99 weight section -- desirable -- the amount of 80 - 95 weight section -- it is -- the [B] ionomer resin -- 1 - 25 weight section -- desirable -- 20 - 5 weight section -- it contains in the amount of 18 - 7 weight section still more preferably

[0029] As for the resin constituent used by this invention, it is desirable for the amount of cold heat of crystallization to be 27

or less J/g, and for the amount of heat of fusions to be 30 or less J/g. In addition, the amount (J/g) of cold heat of crystallization is the calorific value by crystallization observed when it measures by 10-degree-C programming rate for /using a differential thermal analyzer (Perkin Elmer-7 type).

[0030] The amount (J/g) of heat of fusions is the amount of endothermics by dissolution of the resin observed when it measures by 10-degree-C programming rate for /using a differential thermal analyzer (Perkin Elmer-7 type). [A] The coat which consists of a resin constituent which contains a saturated-polyester resin and the [B] ionomer resin in the above amount is excellent in the adhesion to a metal plate while it is excellent in shock resistance, it shows the outstanding moldability which can follow extrusion molding and drawing cover printing, and forms the uniform coat which does not have a pinhole after drawing ironing.

[0031] The resin cladding concerning this invention can discover the property which was excellent by being formed with the resin constituent which contains a specific component in the amount of specification as mentioned above.

[0032] In addition, if an ionomer resin is used in the amount exceeding 25 weight sections in case a resin constituent is prepared, [A] saturated-polyester resin and the [B] ionomer resin will become that it is hard to be mixed uniformly. For this reason, the resin constituent which contains an ionomer resin in the amount exceeding 25 weight sections generates BUTSU, gel, and a fish eye, and cannot form a resin layer easily due to fixed thickness on a metal plate, and may produce a pinhole at the time of drawing ironing. As for the drawing cover-printing can furthermore obtained, flavor adsorption also has problems, such as being large. Moreover, the drawing cover-printing can obtained from the metal plate which, on the other hand, has the resin coat which does not contain the [B] ionomer resin may be inferior to shock resistance and adhesion, a pinhole may arise or a blister may generate it.

[0033] The resin coat which consists of a resin constituent which replaces it with this copolymerized polyester although [A] saturated-polyester resin furthermore used by this invention is copolymerized polyester which a dicarboxylic-acid component becomes from terephthalic-acid:50 - 95-mol % and an isophthalic acid and/or orthochromatic phthalic-acid:50 - five-mol %, and consists of a gay polyethylene terephthalate and a [B] ionomer resin is inferior to adhesion with a metal plate, and a film may be torn at the time of drawing ironing. Furthermore, even if the [A] component is copolymerized polyester containing a terephthalic-acid component and an isophthalic-acid component, when the content of an isophthalic-acid component is less than [5 mol %], it may extract and draw through, may be inferior to ***** at the time of processing, and may be inferior also to a flavor adsorption property. On the other hand, when the content of an isophthalic-acid component exceeds 50-mol %, while a punch omission is bad at the time of drawing ironing and it becomes difficult at it to manufacture a can continuously, the can obtained may be inferior to shock-resistant intensity.

[0034] Furthermore, the polyethylene terephthalate of for example, a dicarboxylic-acid component whose 75-100-mol % is a terephthalic acid; 20 - 70 weight section, Ionomer; if the metal plate which covered the constituent which consists of the 10 - 30 weight section and an amount below the polybutylene-terephthalate;60 weight section whose 60-100-mol% of a dicarboxylic-acid component is a terephthalic acid is extracted and ironed, the can it is not only difficult to be easy to produce a pinhole and to obtain a practical can, but obtained is difficult for flavor adsorption to obtain a large drawing cover-printing can suitable as an object for soft drinks.

[0035] If the metal plate which covered the constituent which furthermore consists of a polyethylene terephthalate, copolymerized polyester which contains a terephthalic acid and an isophthalic acid as a dicarboxylic-acid component, and an ionomer is used, it is difficult to be easy to produce a pinhole at the time of drawing ironing, and for thickness and crystalline variation to become large, and to obtain a drawing cover-printing can stably.

[0036] On metal plate one side or both sides, the resin cladding concerning this invention can cover the above resin constituents with the well-known composite laminating method, and can manufacture them, and especially the covering method is not limited. Specifically, for example, as follows, it is carried out.

[0037] (1) After mixing [A] saturated-polyester resin and the [B] ionomer resin with a tumbler blender, a Henschel mixer, a V type blender, etc., melting mixture can be further carried out by the extruder, the kneader Banbury mixer, etc., and it can cover on a metal plate by extruding quantitatively with the extruder or gear pump which has a T die subsequently to a nose of cam.

[0038] (2) After mixing [A] saturated-polyester resin and the [B] ionomer resin with a tumbler blender, a Henschel mixer, a V type blender, etc., it can also cover on a metal plate by extruding quantitatively with the extruder or gear pump which has a direct T die.

[0039] (3) Once using as a film the resin constituent which consists of a [A] saturated-polyester resin and a [B] ionomer resin, you may make this film and metal plate rival. As for the resin constituent which faced covering the above resin constituents to a metal plate, was extruded in the state of melting from the extruder, and was covered on the metal plate, it is desirable to quench and to prevent crystallization of a resin constituent.

[0040] Moreover, it may face covering the above resin constituents to a metal plate, and additives, such as a weathering stabilizer, lubricant, a thermostabilizer, and a shock-resistant improvement agent, may be made to contain in a resin constituent if needed, and after these additives form a masterbatch from a resin constituent and an additive beforehand, you may add them.

[0041] As for the resin constituent coat prepared on the metal plate in this invention, it is desirable that it is non-orientation substantially and is amorphous state. Thus, as for the covered resin constituent layer thickness, it is usually preferably desirable 10-100 micrometers that it is 20-60 micrometers especially preferably 5-500 micrometers.

[0042] The resin cladding concerning this invention is extracted while it consists of a metal plate and a resin constituent coat

prepared on this one side or both sides as mentioned above and has the outstanding shock resistance, it is excellent in moldabilities, such as a cover-printing moldability, and uniform processing of it is carried out, without producing a pinhole in a coat at the time of fabrication. Moreover, since this resin constituent is excellent also in adhesion with a metal plate and it excels in the processing flattery nature at the time of fabrication, the can excellent in appearance is obtained.

[0043] The drawing cover-printing can concerning this invention is formed by extracting and ironing the above resin cladding. Under the present circumstances, when the resin cladding by which the resin coat was prepared only in one side of a metal plate is used, ironing is extracted and carried out so that a resin coat side may be on a can inside side.

[0044] In addition, since not only a can inside but can superficies are extracted [which was covered with the resin constituent] and a cover-printing can is obtained, while there is also no trouble at the time of paint of a solvent dispersing, a canning facility is also sharply reducible [the painting process of the can superficies usually performed after canning can be skipped, and], if the resin cladding by which the resin coat was prepared in both sides is used in case it extracts from the above-mentioned resin cladding and a cover-printing can is manufactured.

[0045] Various kinds of well-known methods can be used for the method of manufacturing a drawing cover-printing can (DI can). Most, as common practice, a resin covering steel plate can be drawn through and it can manufacture a single step or by carrying out several step story ironing using punch.

[0046] For example, drawing ironing can be performed to the bottom of the following conditions.

Diameter of a plank -- 100-200mm drawing conditions -- One-step contraction ratio 1.1-2.42-step contraction ratio Diameter of 1.1 - 1.6 drawing cover printing -- Three-step ironing The 20-100mmphi total ironing rate -- 20 - 80%. [0047]

[Effect of the Invention] The resin cladding concerning this invention is excellent in the adhesion of a resin and a metal plate, and it excels in a drawing cover-printing moldability, and excels in the flattery nature of the resin at the time of a fabricating operation, and a fish eye can form the can which was excellent in appearance few into a resin coat.

[0048] Moreover, the drawing cover-printing can concerning this invention has the outstanding shock resistance which can bear ****, a canned process, and the shock at the time of conveyance, and after canning, even if heated in processes, such as dryness, printing, and baking, it holds the outstanding shock resistance.

[0049] The drawing cover-printing can concerning this invention does not have a pinhole, and while excelling in the mothball nature of contents, it excels also in retentivity, such as a scent of contents, and flavor nature (smell retaining property).

[0050]

[Example] Next, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely.

[0051]

[Examples 1-3] The saturated-polyester resin shown in Table 1 and the ionomer resin (high MIRAN 1707, made in Na type:Mitsui E. I. du Pont de Nemours Chemical, tradename) were supplied to the extruder in the amount shown in Table 1, and the resin constituent was obtained.

[0052] It is 2.8 g/m² per one side to both sides. On Sn plating layer of one side of the steel plate (the board thickness of 0.245mm, T-4 about degree of hardness) with which Sn plating was performed, the extrusion T die was used and the above resin constituents were covered with the thickness of 30 micrometers. The steel plate by which the resin was covered by the T die was quenched to 100 degrees C or less within 10 seconds, using what heated the steel plate at the time of covering.

[0053] T_g (glass transition temperature), T_m (melting point), T_c (low-temperature crystallization temperature), Q_{Tc} (the amount of cold heat of crystallization), and Q_{Tm} (the amount of heat of fusions) of the resin constituent which consists of intrinsic viscosity [dl/g], and this saturated-polyester resin and ionomer resin of a saturated-polyester resin as a raw material are shown all over Table 1.

[0054] T_g seen at the time of a temperature up considered as the temperature of the intersection of the tangent of a peak, and T_c and T_m were taken as the temperature of the peak of a peak.

[0055] In addition, T_g, T_m, T_c, Q_{Tc}, and Q_{Tm} were measured by 10-degree-C programming rate for /using the differential thermal analyzer (Perkin Elmer-7 type). Thus, as the can inside turned into a resin covering surface in the resin covering steel plate of the obtained ordinary temperature, it extracted by performing drawing ironing by the following process conditions, and the cover-printing can (DI can) was manufactured.

resin temperature [in front of <process condition> 1. drawing ironing]: -- diameter of ordinary temperature 2. plank: -- 142mm3. drawing condition: -- one-step contraction ratio 1.62-step contraction ratio diameter of 1.34. cover-printing punch: -- three-step ironing 65.8mm -- phi5. total ironing-rate: -- the following preece tests were performed about DI can% [67] <the preece test of a can inside (resin covering surface)> obtained

[0056] Cu which deposited was observed, after having put in the chemical-plating liquid of Cu containing a 20g [l.] sulfuric acid and a 50g [l.] copper sulfate (CuSO₄·7H₂O) into the can, leaving it for 10 minutes and removing and rinsing liquid.

[0057] If the resin layer of a can inside has lack (pinhole), iron will be eluted from the lack section and substitution plating of the Cu will be carried out.

[0058] <Shock-proof evaluation of a resin constituent coat> (i) After heating a resin covering steel plate as follows after shock aftercurrent examination canning supposing the state where a can is heated according to dryness, printing, a baking process, etc., the shock aftercurrent examination was performed.

[0059] After heating a resin covering steel plate in 210 degrees C and the oven for 10 minutes, it cooled to ordinary temperature and the 0.5kg iron ball was dropped from a height of the steel plate side which has not covered the resin constituent to 30cm. After having used the steel plate as the base so that the side which swelled to convex might serve as the upper surface, and forming a wall by the resin of the shape of soft rubber at the end of a steel plate, brine was put into the side

which swelled to convex 1.0%, the steel plate was used as the anode plate and the current value (mA) which flows when the voltage of +6V is applied by using as cathode the platinum installed near the swelling was measured.

[0060] (ii) The adhesion to Sn plating steel plate of an adhesion-test can inside covering resin was evaluated as follows. After dipping the resin covering steel plate of ordinary temperature in 1.5 % of the weight of citric acids, and the 1.5 % of the weight solution (UCC liquid) of salt for 24 hours, the length to which the film peeled was measured and the length (mm) estimated.

[0061] 0. 0 mm was made into O, 0.0-0.5 were made into O, 0.5-2.0 were made into **, and 2.0- was made into x.

The inside of a can was washed after <blister examination> drawing ironing, and bulging (blister) formed in the pars basilaris ossis occipitalis of the can after a 10-minute preburn at 210 degrees C in oven was observed and evaluated.

[0062] O : Blister-less ** : A very small blister is all over a can mostly.

x : It is all over a can from a small thing to a big blister.

[0063] The inside of a <flavor examination> can was washed and ** K ***** was carried out at 210 degrees C in oven for 2 minutes. Furthermore, paint and baking were carried out to can superficies. In this way, the obtained can was filled up with 5% ethanol solution containing a 20 ppm limonene, and it was left for 20 degrees C and ten days. The can obtained in the following examples 1 of comparison in the amount of adsorption to the film of a limonene was compared as 100 (when Gay PET is used for the maximum inside).

[0064]

[Examples 4-7] The saturated-polyester resin shown in Table 1 and the ionomer resin (high MIRAN 1706, made in Zn type:Mitsui E. I. du Pont de Nemours Chemical, and except for the tradename:examples 5-7) were supplied to the extruder in the amount shown in Table 1, and the resin constituent was obtained.

[0065] On Sn plating layer of one side of a steel plate (the board thickness of 0.245mm, T-4 about degree of hardness) which has Sn plating steel plate of 2.8 g/m² per one side to both sides, the extrusion T die was used and the above resin constituents were covered with the thickness of 30 micrometers. The steel plate by which the resin was covered by the T die was quenched to 100 degrees C or less within 10 seconds using what heated the steel plate at the time of covering.

[0066] Tg, Tm, Tc, QTc, and QTm of the resin constituent which consists of the intrinsic viscosity [dl/g] of the saturated-polyester resin as a raw material, a saturated-polyester resin, and an ionomer resin are shown all over Table 1.

[0067] In this way, as the can inside turned into a resin covering surface like the example 1, the resin covering steel plate of the obtained ordinary temperature was extracted, respectively, and was ironed, and the drawing cover-printing can (DI can) was manufactured.

[0068] About obtained DI can, the preece test, the shock aftercurrent examination, and the adhesion test were performed like the example 1. A result is shown in Table 2.

[0069]

[The examples 1-2 of comparison] The extrusion T die was used on Sn plating layer of one side of the steel plate (the board thickness of 0.245mm, T-4 about degree of hardness) with which Sn plating of 2.8 g/m² was performed to both sides per one side, and the saturated-polyester resin shown in Table 1 was covered with the thickness of 30 micrometers. The steel plate by which the resin was covered by the T die was quenched to 100 degrees C or less within 10 seconds using what heated the steel plate at the time of covering.

[0070] Tg, Tm, Tc, QTc, and QTm are indicated to be the intrinsic viscosity [dl/g] of each saturated-polyester resin all over Table 1. In this way, as the can inside turned into a resin covering surface like the example 1, the resin covering steel plate of the obtained ordinary temperature was extracted, respectively, and was ironed, and the drawing cover-printing can (DI can) was manufactured.

[0071] About obtained DI can, the preece test, the shock aftercurrent examination, and the adhesion test were performed like the example 1. A result is shown in Table 2.

[0072]

[Table 1]

表 1

	飽和ポリエステル樹脂		717-樹脂 の使用量 ^{*3} (重量部)	樹脂組成物のDSC結果				
	(ジカルボン酸 ^{*1} の組成)	固有粘度 [dl/g]		T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	Q T _c J/g	Q T _m J/g
実施例 1	イソフタル酸 10重量部 コポリマー	0.90	10	70	141	233	25	28
実施例 2	イソフタル酸 10重量部 コポリマー	0.90	5	73	125	231	26	28
実施例 3	イソフタル酸 10重量部 コポリマー	0.90	15	68	126	232	21	22
実施例 4	イソフタル酸 10重量部 コポリマー	0.85	17	68	148	232	24	24
実施例 5	イソフタル酸 7.7重量部 コポリマー	0.68	15 ^{*4}	67	147	233	24	26
実施例 6	イソフタル酸 8.9重量部 コポリマー	0.85	17 ^{*4}	68	142	237	22	26
実施例 7	イソフタル酸 10重量部 コポリマー	0.90	15 ^{*4}	63	126	232	5	22
比較例 1	純PET ^{*2} (J125)	0.75	0	74	150	251	31	39
比較例 2	イソフタル酸 10重量部 コポリマー	0.90	0	73	164	232	27	28

[0073] Front Naka, *1 saturated-polyester resin; mol % showed the isophthalic-acid component in a dicarboxylic-acid component. Dicarboxylic acids other than an isophthalic acid are terephthalic acids.

[0074] *2) Gay PET ; A dicarboxylic-acid component is only a terephthalic acid.

*3) They are the 100 weight sections in the sum total of an ionomer resin and a saturated-polyester resin.

[0075] *4) An ionomer resin (examples 5-7), high MIRAN 1707 (the Mitsui DEYUPON poly chemical company make, tradename)

[0076]

[Table 2]

表2

	耐電圧試験結果 (耐断電圧)	衝撃後電流試験 (mA/缶)	密着性試験	プリスター 試験	フレーバー 吸着	総合評価
実施例1	無	0.0~0.0	○	○	61	○
実施例2	無	0.0~0.2	○	○	58	○
実施例3	無	0.0~0.0	○	○	60	○
実施例4	無	0.0~0.0	○	○	57	○
実施例5	無	0.0~0.1	○	○	72	○
実施例6	無	0.0~0.0	○	○	78	○
実施例7	無	0.0~0.0	○	○	57	○
比較例1	有	2.0~180.0	×	×	100	×
比較例2	有	××*	×	×	42	×

* 評価に値せず

[0077]

[The examples 3-6 of comparison] Resin cladding was obtained like the example 1 except having formed the coat which consists of a resin constituent as shown in Table 3 by the thickness of 30 micrometers. Canning of this resin cladding was carried out like the example. The result which carried out test evaluation like the example 1 about the obtained can is shown in Table 4.

[0078]

[The example 7 of comparison] Biaxial extension of the saturated polyester (isophthalic-acid 7.0 mol % copolymerized polyester, IV=0.70) as shown in Table 3 was serially carried out by the conventional method a melting knockout, 3.5 times as many length as this, and horizontally [3.7 times as many as this], tonus heat setting was carried out at 220 degrees C, and the PET-BO (biaxial extension PET) film with a thickness of 16 micrometers was created. The two-layer film was created by carrying out the extrusion lamination of the glue line shown in Table 3 on a PET-BO film at 14 micrometers in thickness. On the same steel plate as an example, the steel plate was heated, it pasted up and water cooling of the obtained two-layer film was carried out so that a glue line might touch a steel plate, and resin cladding was created. Canning of this resin cladding was carried out like the example. The result which carried out test evaluation like the example about the obtained can is shown in Table 4.

[0079]

[Table 3]

	利エチレンテレフタレート (重量部)	共重合ポリエステル (重量部)	固有粘度** [dl/g]	アイソマー樹脂 (重量部)
比較例 3	30	Co-PET** 40	0.90	30
比較例 4	55	Co-PET** 30	0.90	15
比較例 5	45	Co-PBT** 35	0.90	20
比較例 6	利エチレンテレフタレート 45	Co-PET** 35	0.90	20
比較例 7	接着層: Co-PET**		0.80	15

- * 1) Co-PET...ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=85/15
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- * 2) Co-PET...ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=70/30
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- * 3) Co-PBT...ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=80/20
グリコール成分が1,4-ブタンジオールである共重合ポリエステル
- * 4) Co-PET...ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=80/20
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル
- * 5) 固有粘度 ...飽和ポリエステル樹脂成分のみを造粒したときの固有粘度
- * 6) Co-PET...ジカルボン酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸=93/7
グリコール成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル

[0080]

[Table 4]

表 4

	破壊試験	電流試験	密着性	ガス-試験	フルート吸着	総合評価
比較例3	有	1.0~2.4	×	△	205	×
比較例4	有	2.1~3.8	△	×	68	×
比較例5	有	7.9~10.4	×	×	**	×
比較例6	有	8.2~12.4	×	×	**	×
比較例7	有	××*	×	×	***	×

*: 評価に値せず

**: フレーバー吸着量が他のものと比べて大変多い。

***: 2軸延伸フィルムを接着層を介してラミネートした金属板を絞りしごき加工すると、樹脂が圧入多量に目詰りせず、樹脂フィルムが破れて評価不可。

[0081]

[Examples 8-10] Resin cladding was obtained like the example 1 except having formed the coat which consists of a resin constituent as shown in Table 5 by the thickness of 30 micrometers. Canning of this resin cladding was carried out like the example 1. The result which carried out test evaluation like the example 1 about the obtained can is shown in Table 6.

[0082]

[The examples 8-11 of comparison] Resin cladding was obtained like the example 1 except having formed the coat which consists of a resin constituent as shown in Table 5 by the thickness of 30 micrometers. Canning of this resin cladding was carried out like the example 1. The result which carried out test evaluation like the example 1 about the obtained can is shown in Table 6.

[0083]

[Table 5]

表 5

	樹脂組成物の組成		747-7-樹脂 の使用量 ^{*1} (重量部)	樹脂組成物のDSC結果				
	(ポリマー ¹ の組成)	固有粘度 [dl/g]		Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	QTc J/g	QTm J/g
実施例8	4777 酸 50%にポリ7-	0.85	15	68	145	240	24	28
実施例9	4777 酸 50%にポリ7-	0.80	15	67	-	-	-	-
実施例10	4777 酸 10%にポリ7-	0.90	25	67	135	231	19	20
比較例8	純粋エポキシ 747-7 ^{*2}	0.85	15	72	145	247	31	33
比較例9	4777 酸 30%にポリ7-	0.85	15	70	147	243	27	30
比較例10	4777 酸 60%にポリ7-	0.80	15	66	-	-	-	-
比較例11	4777 酸 10%にポリ7-	0.85	30	67	134	230	16	19

*1、*2、*3:表1と同様の意味である。

[0084]

[Table 6]

表 6

	耐熱試験	電圧試験	密着性	ガラス 試験	ガラス 吸着	総合評価
実施例8	無	0.0 ~ 0.0	○	○	62	○
実施例9	無	0.0 ~ 0.3	○	○	84	○
実施例10	無	0.0 ~ 0.2	○	○	83	○
比較例8	無	1.3 ~ 4.8	×	×	117	×
比較例9	無	2.1 ~ 3.2	△	×	109	×
比較例10	有	23.8 ~ 52.6	×	×	112	×
比較例11	有	4.0 ~ 7.3	×	×	115	×

[Translation done.]